



EPO3/14869

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

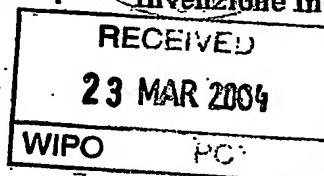
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: Invenzione Industriale

N. MI2003 A 000007



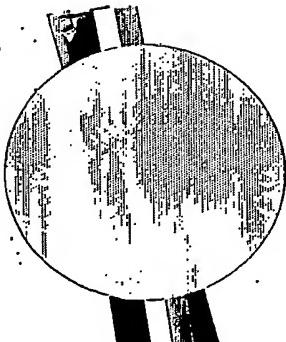
Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accusato processo verbale di deposito.

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

18 FEB. 2004

Il DIRIGENTE

Dr.ssa Paola Giuliano



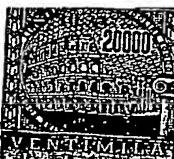
AF 2669/031/IT

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SOLVAY SOLEXIS S.p.A.Residenza MILANOcodice 0.0.0.0.0.3.5.2.1.9.0.9.6.12) Denominazione Residenza codice 0.0.0.0.0.3.5.2.1.9.0.9.6.1

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELEcod. fiscale 0.0.0.0.0.1.0.4.4.1.3.7.0.1.5.1denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTSvia L.G.B. MORGAGNIn. 1112città MILANOcap 20129 (prov) MILC. DOMICILIO ELETTIVO destinatario via n. 1111città cap 11111 (prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) 1111gruppo/sottogruppo 111/111"CATALIZZATORI DI CHROMO SUPPORTATO"ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO SE ISTANZA: DATA 11/11/11 N° PROTOCOLLO 111111

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) CUZZATO PAOLO3) 2) 4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R1) 11/11/112) 11/11/11SCIOLGIMENTO RISERVE
Data 11/11/11 N° Protocollo 111111

10,33 Euro

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA	N. ps.	PROV	n. pag.	21	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 1)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 2)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 3)	<input type="checkbox"/>	RIS			designazione inventore
Doc. 4)	<input type="checkbox"/>	RIS			documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 5)	<input type="checkbox"/>	RIS			autorizzazione o atto di cessione
Doc. 6)	<input type="checkbox"/>	RIS			confronta singole priorità
Doc. 7)	<input type="checkbox"/>				

DUECENTONOVANTANOVE/80 obbligatorio

SCIOLGIMENTO RISERVE	Data	N° Protocollo
	<u>11/11/11</u>	<u>111111</u>

8) attestato di versamento, totale 103,03 obbligatorioCOMPILATO IL 10/03/2003 p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.CONTINUA SI/NO NO FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SIUFFICIO PROVINCIALE PER COMM. ART. DI MILANO codice 15VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2003A MI2003A 000007L'anno 2003, il giorno TRE, del mese di JANUARYIl richiedente(s) sopradicato(s) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopriportato.

L'ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

DEPOSITANTE



L'UFFICIALE ROGANTE
R. SCOGGIO

PROSPETTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MT2003A 000007 REG. A

NUMERO BREVETTO

DATA DI DEPOSITO 03/01/2008 AF 2669 / 031

DATA DI RILASCIO / /

D. TITOLO
"CATALIZZATORI DI CRONO SUPPORTATO"

L. RIASSUNTO

CATALIZZATORI FORMATI DA CRONO TRIVALENTE SUPPORTATO SU UN SUPPORTO OTTENIBILE TRATTANDO UN FLUORURO DI ALLUMINIO DI PARTENZA AVENTE UN CONTENUTO IN FLUORO NON INFERIORE AL 90%, RISPETTO ALLO STECHIOMETRICO, CON UNA SOLUZIONE ACQUOSA CONTENENTE UNO O PIÙ SALI DI METALLI ALCALINI.

M. DISEGNO

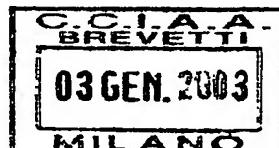


82
Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in
Milano, Via Turati, 12.

MI 2003A 000007

* * * * *



La presente invenzione riguarda catalizzatori da utilizzarsi in fase eterogenea nelle reazioni di scambio di alogeno in fase gas su composti organici alogenati.

E' noto che la catalisi in fase eterogenea gas-solido è largamente utilizzata nell'industria chimica in vari processi di sintesi che riguardano composti organici alogenati. Si può citare ad esempio la fluorurazione con HF anidro di composti clorurati, il disproporzionamento di composti clorofluorurati, la somma di HF ad olefine alogenate, ecc.

Il catalizzatore più usato in queste reazioni è basato su composti di Cr(III), come ad esempio ossidi o ossialogenuri, tal quali o supportati. Si possono ad esempio citare USP 4.967.023 e USP 5.345.014 a nome della Richiedente.

Nei processi in letto fluido è noto che è necessario impiegare un catalizzatore supportato, in quanto le proprietà meccaniche dei composti di cromo, ad esempio la resistenza meccanica, non sono adeguate per questo utilizzo. Il supporto deve essere disponibile in una forma fisica idonea per questo impiego e possedere buone proprietà di resistenza meccanica e di resistenza chimica nell'ambiente di reazione. Quest'ultimo requisito è quello che limita la scelta del supporto, che nel-

la quasi totalità dei catalizzatori a letto fluido è costituito da allumina fluorurata/fluoruro d'alluminio. Per allumina fluorurata si intende un composto contenente una quantità di fluoro inferiore allo stechiometrico corrispondente a AlF_3 .

I catalizzatori a base di fluoruro di alluminio, o di allumina fluorurata, quando vengono a contatto con molecole organiche, in genere danno anche reazioni parassite che portano alla formazione di sottoprodoti indesiderati, oppure favoriscono la formazione di residui carboniosi, che aderiscono al catalizzatore e ne riducono l'attività. Quest'ultimo fenomeno è ben noto a chi è esperto nell'arte della catalisi eterogenea, e viene in genere definito con il termine inglese di "fouling", o più specificamente di "coking" quando i contaminanti sono costituiti da una sostanza simile al carbone. La formazione di sottoprodoti e il fenomeno di "fouling" influenzano negativamente i processi industriali, sia per il maggior consumo di materie prime che per le fermate necessarie per rigenerare il catalizzatore.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione catalizzatori da impiegarsi in letto fluido nelle reazioni di scambio di alogeno in fase gas su composti organici alogenati, che consentissero di ridurre la quantità di sottoprodoti, aumentando la selettività nel prodotto principale.

E' stato ora sorprendentemente e inaspettattamente trovato dalla Richiedente che questo problema tecnico può essere

risolto con il catalizzatore qui di seguito descritto.

Costituisce un oggetto della presente invenzione una composizione catalitica formata da cromo trivalente supportato su un supporto ottenibile trattando un fluoruro di alluminio di partenza avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini.

Il contenuto in cromo nel catalizzatore è in genere di 1-20% in peso, preferibilmente 5-15% in peso.

Come fluoruro di alluminio da trattare si può utilizzare un qualsiasi fluoruro di alluminio noto nell'arte, avente, come detto, un contenuto di fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, con area superficiale non inferiore a 25 m²/g, ed è costituito sostanzialmente dalla fase cristallina denominata γ (gamma).

Per fluoruro d'alluminio si intende un solido cristallino ottenibile in generale dalla fluorurazione con HF di allumina. I metodi di sintesi di AlF₃ da allumina sono noti nell'arte, si veda ad esempio USP 6.187.280 o USP 6.436.362 a nome della Richiedente.

La fluorurazione dell'allumina viene effettuata con HF a temperature da 250°C a circa 450°C, preferibilmente maggiori di 300°C fino a 400°C, per un tempo sufficiente a ottenere una

quantità in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95%.

E' vantaggioso che la pressione parziale di HF sia bassa, specialmente all'inizio della fluorurazione, in modo da moderare lo sviluppo di calore che potrebbe localmente aumentare la temperatura al di sopra dei limiti sopra indicati.

E' possibile diluire HF con un gas inerte nelle condizioni di fluorurazione, ad esempio aria od azoto. La pressione parziale di HF è generalmente compresa tra 0,1 e 0,5.

Un miglior controllo della temperatura è realizzabile effettuando la reazione in letto fluido, e questo è il modo preferito di effettuare la fluorurazione. In questo caso l'allumina da fluorurare ha una granulometria compatibile con l'utilizzo in letto fluido.

In generale l'allumina utilizzata contiene meno dello 0,1% in peso di ognuno dei contaminanti che sono indesiderabili nel prodotto finale AlF_3 , quali ad esempio ferro, solfati.

Nel caso le allumine siano in forma idrata, è preferibile far precedere alla fluorurazione una fase di calcinazione in aria o azoto, a temperatura tra 300°C e 400°C. Questo limita lo sviluppo d'acqua durante la reazione, che è indesiderabile in quanto favorisce la corrosione delle apparecchiature.

Il fluoruro d'alluminio così ottenuto ha preferibilmente le caratteristi descritte nei citati brevetti; in particolare



l'area superficiale, non inferiore a 25 m²/g, ed è costituito principalmente dalla fase cristallina denominata γ (gamma).

Si intende per allumina un ossido di alluminio, eventualmente idrato, preferibilmente in forma cristallina di bohemite o pseudo-bohemite, optionalmente contenente piccole quantità di ossido di silicio (silice), fino al 15% in peso. Quest'ultima composizione viene definita comunemente silico-allumina. Nella presente domanda di brevetto con il termine "allumina" si intendono anche alle silico-allumine. La forma fisica di queste allumine può essere sia in polvere che in granuli (pellets). Le allumine contenenti silice vengono preparate con metodi noti nell'arte, per esempio mediante spray-drying di opportuni precursori. Dette allumine sono prodotti commercialmente disponibili, per esempio sotto i marchi Pural® e Siral® della ditta Sasol.

Le allumine, le allumine contenenti silice ed i fluoruri d'alluminio vengono caratterizzati mediante tecniche ben note a chi sia esperto nell'arte della caratterizzazione dei solidi: l'area superficiale (AS) è misurata per adsorbimento di azoto secondo il metodo BET; il volume dei pori è misurato per intrusione di mercurio ad alta pressione; le fasi cristalline per diffrazione dei raggi X; le analisi compositive sono eseguite per via umida secondo metodi noti, oppure per fluorescenza ai raggi X per confronto con standard preparati sulla stessa matrice mediante aggiunte tarate.

Nel caso il catalizzatore debba operare in un reattore a letto fluidizzato, l'allumina di partenza deve avere una granulometria compatibile, come è noto a chi è esperto nell'arte.

I metalli alcalini dei sali utilizzati per trattare il fluoruro di alluminio di partenza sono quelli appartenenti al Gruppo I della tavola periodica; preferibilmente si utilizzano sodio e potassio, più preferibilmente sodio.

La soluzione acquosa utilizzata nel trattamento contiene, come detto, uno o più sali di detti metalli.

Preferibilmente nei sali dei metalli alcalini utilizzati l'anione deriva da un acido inorganico, preferibilmente un acido forte, ad esempio acido cloridrico o nitrico.

La concentrazione di detti sali in acqua è da 1 M a 0,0001 M, preferibilmente da 0,3 M a 0,001 M. Soluzioni più concentrate hanno un effetto inibitore oltre che sulle reazioni parassite anche sull'attività del catalizzatore; soluzioni troppo diluite sono inefficaci.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo per preparare il catalizzatore di cromo supportato su fluoruro di alluminio che comprende il trattamento del fluoruro di alluminio di partenza, avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini, seguito da un trattamento con una soluzione acquosa di un sale idrosolubile

di Cr(III).

Il trattamento del fluoruro di alluminio di partenza con la soluzione acquosa dei metalli alcalini può essere effettuato ad esempio per impregnazione.

Il contatto tra AlF_3 , iniziale e la soluzione impregnante può essere effettuato in ogni modo tecnicamente realizzabile.

In genere è più semplice immergere le particelle di solido nella soluzione. Su scala industriale si può ad esempio percolare o spruzzare il liquido su un letto di particelle di AlF_3 ; questi metodi sono ben noti a chi sia esperto nell'arte della preparazione dei catalizzatori.

Quando il trattamento viene effettuato per impregnazione mediante immersione delle particelle del solido nella soluzione acquosa, è preferita l'agitazione.

La temperatura e la pressione a cui avviene questo contatto non sono critiche, purché tali da mantenere la soluzione allo stato liquido; si può ad esempio lavorare a pressione atmosferica e temperatura ambiente.

La durata del trattamento varia in funzione del metodo scelto per trattare AlF_3 ; generalmente, come ad esempio nel caso della dispersione in soluzione, il tempo di contatto è di almeno 30 minuti. La Richiedente ha verificato che tempi superiori alle 2 ore non sono industrialmente utili.

Dopo il trattamento con la soluzione acquosa di metalli alcalini, il fluoruro di alluminio viene trattato per allonta-

nare la soluzione in eccesso, per esempio mediante filtrazione, poi disidratato a temperature comprese tra 100°C e 150°C, preferibilmente 100°C-130°C.

Dopo la disidratazione il solido viene calcinato in un flusso di gas inerte, ad esempio azoto o elio, a una temperatura generalmente da 300°C a 450°C, preferibilmente da 350°C a 400°C.

E' stato trovato che è rilevante che la calcinazione avvenga ad una temperatura non inferiore a 300°C e non superiore a 450°C. Al di sotto di 300°C l'eliminazione dell'acqua adsorbita è troppo lenta, al di sopra di 450°C si ha una parziale degradazione del solido.

Il successivo trattamento di AlF₃ con sali di cromo può essere effettuato con metodi convenzionali.

Preferibilmente si utilizza quello chiamato "impregnazione a secco", noto nell'arte con il termine inglese di "incipient wetness impregnation". Si vedano ad esempio USP 4.967.023 e 5.463.151 a nome della Richiedente.

L'impregnazione a secco viene effettuata impregnando una determinata quantità di AlF₃, proveniente dal trattamento con la soluzione di sali di metalli alcalini, con una soluzione concentrata di un sale idrosolubile di Cr(III), ad esempio cloruro di Cr(III). Il volume della soluzione impregnante deve essere uguale o inferiore al volume dei pori del supporto, allo scopo di evitare l'adesione tra i granuli del solido.



Dopo il trattamento con sali di cromo si essicca a temperatura moderata, ad esempio a 120°C, per evaporare l'acqua e depositare i sali sul supporto. Se necessario, si ripete più volte la fase di impregnazione + essiccamento fino a ottenere la quantità di cromo richiesta sul supporto.

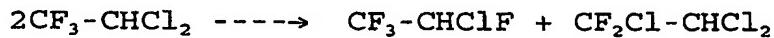
Dopo l'ultimo essiccamento il catalizzatore viene trasferito in un reattore tubolare e calcinato per alcune ore a temperature da 300°C a 400°C, preferibilmente da 350°C a 400°C, in flusso di gas inerte, per esempio azoto. L'attivazione finale viene effettuata con un agente fluorurante operando a una temperatura compresa nell'intervallo sopra indicato. In genere si flussa nello stesso reattore HF anidro, riducendo gradualmente il flusso del gas inerte fino ad avere la concentrazione di HF desiderata nella miscela gassosa. E' possibile utilizzare anche HF puro. Alternativamente, il catalizzatore può essere trasferito nel reattore di fluorurazione ed attivato in situ con la stessa miscela dei reagenti + HF.

La Richiedente ha trovato che la sequenza dei trattamenti indicata sopra è critica per l'attività del catalizzatore. Infatti, effettuando il procedimento mediante impregnazione iniziale con cromo e successivamente con la soluzione acquosa di metalli alcalini, si è trovato che il catalizzatore è dotato di scarsissima attività.

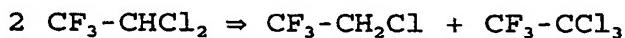
I catalizzatori contenenti sali di cromo supportato su AlF₃, della presente invenzione sono utilizzabili in diverse

reazioni di scambio di alogeno in fase gas su composti organici alogenati, ad esempio quelle in cui si impiegano composti fluorurati in fase gas.

Si può ad esempio citare la reazione di disproporzionamento di idroclorofluorocarburi (HCFC), per esempio di HCFC-123 ad HCFC-122 e HCFC-124, secondo il seguente schema:



parallelamente a questa reazione si forma anche il clorofluorocarburo (CFC) 113a ($\text{CF}_3\text{-CCl}_3$) secondo la seguente reazione secondaria:



E' noto che i CFC, come ad esempio $\text{CF}_3\text{-CCl}_3$, sono composti nocivi per lo strato d'ozono, e la loro produzione e commercializzazione è stata bandita dalle normative internazionali.

E' stato trovato inaspettatamente e sorprendentemente che i catalizzatori secondo la presente invenzione sono più selettivi di quelli noti nell'arte e nel caso della citata reazione di disproporzionamento di HCFC 123 la quantità di CFC 113a che si forma è minore, a parità di conversione del prodotto principale, rispetto a quella ottenibile con i catalizzatori secondo l'arte nota.

In generale i catalizzatori della presente invenzione sono utilizzati nei processi di sintesi che riguardano composti organici alogenati. Si può citare ad esempio la fluoru-

razione con HF anidro di composti (H)CFC, ad esempio composti clorurati, il disproporzionamento di composti (H)CFC, ad esempio cloroefluorurati, la somma di HF ad olefine alogenate, ecc.

Seguono alcuni esempi a scopo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

ESEMPI

Preparazione del supporto

Un campione di 8 g di fluoruro d'alluminio, sotto forma di polvere fine adatta all'uso in letti fluidi (ottenuto per fluorurazione di una silico-allumina tipo Sasol Siral[®]1.5, come descritto nell'esempio 2 di USP 6.187.280), viene sospeso per 60 minuti sotto costante agitazione, a temperatura ambiente (20°C-25°C), in 800 cc di una soluzione acquosa contenente KCl alla concentrazione 0,001 molare.

Il campione viene successivamente filtrato per eliminare la soluzione in eccesso, poi asciugato in stufa a 120°C per 4 ore ed infine caricato in un reattore tubolare, riscaldato elettricamente, e calcinato a 360°C per 2 ore in flusso di elio.

ESEMPIO 1b

Preparazione del supporto

La stessa procedura dell'esempio 1a viene ripetuta ma utilizzando una soluzione di KCl alla concentrazione 0,12 mol/L.

ESEMPIO 1c**Preparazione del supporto**

La stessa procedura dell'esempio 1a viene ripetuta ma utilizzando una soluzione di NaCl alla concentrazione 0,001 moli/L.

ESEMPIO 1d**Preparazione del supporto**

La stessa procedura dell'esempio 1a viene ripetuta utilizzando una soluzione di NaCl alla concentrazione 0,12 moli/L.

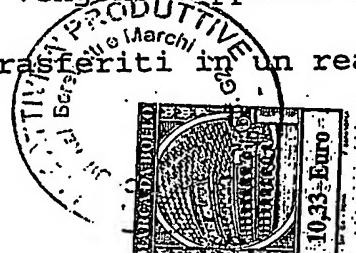
ESEMPIO 1e**Preparazione del supporto**

La stessa procedura dell'esempio 1a viene ripetuta utilizzando una soluzione di KNO₃ alla concentrazione 0,12 moli/L.

ESEMPI 2a-2e**Preparazione del catalizzatore secondo l'invenzione**

Ognuno dei supporti ottenuti negli esempi 1a-1e viene trattato secondo il seguente procedimento: 4 g di supporto vengono impregnati mediante "impregnazione a secco" con 4 g (ca 3 cc) di una soluzione acquosa di CrCl₃ 50% in peso, divisa in cinque porzioni. Il contenuto nominale di cromo sul catalizzatore che si ottiene è circa 8% in peso.

Dopo l'impregnazione i campioni vengono dapprima essiccati a 90°C in muffola, in seguito trasferiti in un reattore



tubolare e trattati a 360°C in flusso di elio. Alla stessa temperatura si tratta con una miscela elio/HF per 6 ore per completare l'attivazione.

ESEMPIO 2f confronto

Un campione di 8 g di fluoruro d'alluminio, sotto forma di polvere fine adatta all'uso in letti fluidi (ottenuto per fluorurazione di una silico-allumina tipo Sasol Siral[®]1.5, come descritto nell'esempio 2 di USP 6.187.280) viene trattato con CrCl₃, come descritto per gli esempi 2a-2e. Il contenuto di cromo finale è circa 8% in peso.

ESEMPIO 3a

Disproporzionamento di HCFC-123 a HCFC-122 e HCFC-124

1,5 g del catalizzatore preparato secondo l'esempio 2a vengono caricati in un reattore tubolare di circa 8 mm di diametro, avente un setto poroso alla base e riscaldato elettricamente.

Il reattore viene riscaldato a 360°C in flusso di elio. A tale temperatura il catalizzatore viene fluorurato con HF anidro (5 g HF in totale) per 1,5 ore allo scopo di eliminare l'umidità assorbita.

La temperatura all'interno del reattore viene successivamente portata a 280°C mantenendo un flusso di elio, quindi si inizia ad alimentare una miscela He/HCFC-123, costituita da 9,4 cc/min di elio e 3,4 cc/min di HCFC-123.

I prodotti in uscita dal reattore vengono campionati in

fase gas ed analizzati per gascromatografia. Il campionamento viene effettuato dopo circa 2 h di marcia, in modo che il reattore sia a regime.

La seguente analisi è rappresentativa dei risultati ottenuti. Le percentuali sono in % peso.

HCFC-123 (isomeri di $C_2HF_3Cl_2$) 84,78

HCFC-124 (isomeri di C_2HF_4Cl) 10,19

HFC-125 (C_2HF_5) 0,88

CFC-114a (CF_3CFCl_2) 0,20

CFC-113 (isomeri di $C_2F_3Cl_3$) 0,10

CFC-116 (C_2F_6) 0,01

CFC-112 (isomeri di $C_2F_2CCl_4$) 0,01

CFC-115 inf. limiti

altri complemento a 100

La conversione di HCFC 123 è del 15,2%, la sommatoria di tutti i CFC (Σ_{cyc}) è 0,32% e la selettività in CFC è 2,1%.

I risultati sono stati riportati anche in Tabella 1.

ESEMPI 3b-3e

La reazione di disproporzionamento di HCFC-123 viene ripetuta nelle stesse condizioni dell'esempio 3a, utilizzando rispettivamente i catalizzatori degli esempi 2b-2e.

I risultati sono stati riportati in Tabella 1.

ESEMPIO 4 confronto

La reazione di disproporzionamento di HCFC-123 viene eseguita nelle stesse condizioni degli esempi precedenti ma

utilizzando il catalizzatore preparato nell'esempio 2f. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 1.

Commenti alla Tabella 1

La Tabella mostra che con il catalizzatore secondo la presente invenzione la selettività nei CFC risulta inferiore che con il catalizzatore dell'arte nota avente identica composizione ma preparato con un supporto non trattato con la soluzione dei sali alcalini.

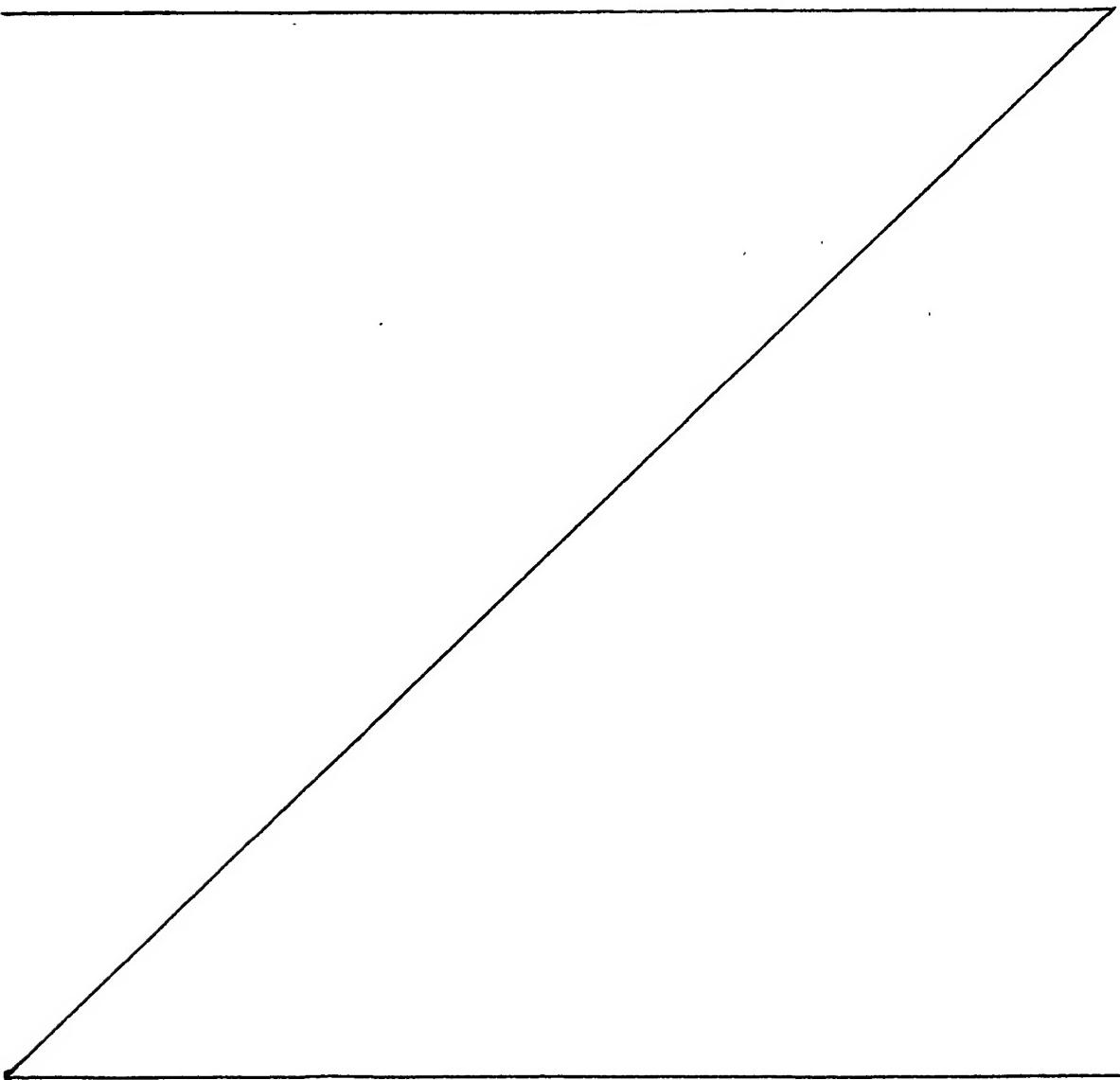


TABELLA 1

In Tabella viene indicata la conversione di HFC 123, la quantità totale (Σ CFC) e la selettività nei CFC della reazione di disproporzionamento di HCFC 123, in funzione della composizione della soluzione salina utilizzata per trattare il supporto. La quantità di cromo nei catalizzatori utilizzati è di circa 8% in peso.

Es.	Catalizzatore Es.	Conversione HCFC 123		Σ CFC %	Selettività CFC %
		Soluzione per trattamento AlF_3	%		
3a	2a	0,001 M KCl	15,2	0,32	2,1
3b	2b	0,12 M KCl	23,9	0,45	1,88
3c	2c	0,001 M NaCl	35,5	0,43	1,21
3d	2d	0,12 M NaCl	36,3	0,20	0,55
3e	2e	0,12 M KNO_3	47	0,05	1,06
4	2f	-	17,4	0,44	2,53



RIVENDICAZIONI

1. Catalizzatori formati da cromo trivalente supportato su un supporto ottenibile trattando un fluoruro di alluminio di partenza avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini.
2. Catalizzatori secondo la rivendicazione 1, in cui il contenuto in cromo è 1-20% in peso, preferibilmente 5-15% in peso.
3. Catalizzatori secondo le rivendicazioni 1-2, in cui il fluoruro di alluminio di partenza ha area superficiale non inferiore a $25 \text{ m}^2/\text{g}$, ed è costituito dalla fase cristallina denominata γ (gamma).
4. Catalizzatori secondo le rivendicazioni 1-3, in cui i metalli alcalini dei sali utilizzati per trattare il fluoruro di alluminio di partenza sono quelli appartenenti al Gruppo I della tavola periodica; preferibilmente si utilizzano sodio e potassio, più preferibilmente sodio.
5. Catalizzatori secondo le rivendicazioni 1-4, in cui nei sali dei metalli alcalini utilizzati l'anione deriva da un acido inorganico, preferibilmente un acido forte.
6. Catalizzatori secondo le rivendicazioni 1-5, in cui la concentrazione dei sali dei metalli alcalini in acqua è

da 1 M a 0,0001 M, preferibilmente da 0,3 M a 0,001 M.

7. Processo per preparare i catalizzatori di cromo supportato su fluoruro di alluminio delle rivendicazioni 1-6, comprendente il trattamento del fluoruro di alluminio di partenza, avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini, seguito da un trattamento con una soluzione di un sale idrosolubile di Cr(III).
8. Processo secondo la rivendicazione 7, in cui il fluoruro di alluminio di partenza viene trattato mediante impregnazione con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini.
9. Processo secondo le rivendicazioni 7-8, in cui AlF₃, dopo impregnazione viene trattato per allontanare la soluzione in eccesso, disidratato a temperature comprese tra 100°C e 150°C, preferibilmente 100°C-130°C, e calcinato in un flusso di gas inerte, a una temperatura generalmente da 300°C a 450°C, preferibilmente da 350°C a 400°C.
10. Processo secondo le rivendicazioni 7-9, in cui il trattamento di AlF₃, con sali di cromo è effettuato dopo aver trattato AlF₃, con la soluzione di sali di metalli alcali-

lini, con un volume di una soluzione concentrata acquosa di un sale idrosolubile di Cr(III) uguale o inferiore al volume dei pori del supporto.

11. Processo secondo la rivendicazione 10, in cui il catalizzatore dopo il trattamento con sali di cromo viene essiccato, opzionalmente la fase di impregnazione ed essiccamento ripetuta fino a ottenere la quantità di cromo richiesta nel catalizzatore.
12. Processo secondo la rivendicazione 11, in cui il catalizzatore viene calcinato a temperature da 300°C a 400°C, preferibilmente da 350°C a 400°C, in flusso di gas inerte, preferibilmente azoto, poi attivato con HF anidro, riducendo gradualmente il flusso del gas inerte fino ad avere la concentrazione di HF desiderata nella miscela gassosa.
13. AlF_3 , ottenibile con il procedimento delle rivendicazioni 7-9 trattando un fluoruro di alluminio di partenza avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini.
14. Uso dei catalizzatori secondo le rivendicazioni 1-6 nelle reazioni di scambio di alogeno in fase gas su composti organici alogenati, fluorurazione con HF anidro di composti $(\text{H})\text{CFC}$, disproporzionamento di composti $(\text{H})\text{CFC}$,

somma di HF ad olefine alogenate.

Milano, 03 GEN. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

✓

